

- при бетонировании конструкций и сооружений повышение морозостойкости и сопротивление истиранию, а также уменьшение усадочных деформаций является особенно важным (гидротехнические сооружения, аэродромы и т.д.).

1. Патент №3153, 1903, Россия.
2. Патент №369941, Peter Yagyer, Лондон.
3. Патент №89121, Биллинер, Нью-Йорк.
4. Авт. свид. №49142, 1935, СССР.
5. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 463 с.
6. Полонский Л.А. Вукуумирование в технологии строительного производства на Севере. – Л.: Стройиздат, 1980. – 173 с.
7. Concrete International. November 2006. Vol.28 No.11

Получено 29.03.2007

КОММУНАЛЬНОЕ ХОЗЯЙСТВО

УДК 662.96

В.Е.БЕКЕТОВ, канд. техн. наук, М.В.БОРИСЕНКО, Г.П.ЕВТУХОВА

Харьковская национальная академия городского хозяйства

А.А.ЛЮБОВ, канд. техн. наук

Государственный научно-исследовательский углехимический институт, г.Харьков

А.В.СВИРИН

АОЗТ НТП «Котлоэнергпром», г.Харьков

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА В ДЫМОВЫХ ГАЗАХ ТОПЛИВОПОТРЕБЛЯЮЩИХ АГРЕГАТОВ И ВЫБОР МЕТОДА ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ

Рассматриваются существующие механизмы образования оксидов азота при сжигании топлива, анализируются существующие методы снижения выбросов оксидов азота в атмосферу и обосновывается выбор метода для промышленного внедрения.

Проблема защиты окружающей среды от загрязнения оксидами азота (NO_x), образующимися при сжигании топлива в энергетических и промышленных котельных установках, стала актуальной еще в 80-е годы прошлого столетия [1]. В связи с этим рядом научно-исследовательских организаций были начаты исследования по снижению эмиссии оксидов азота в атмосферу.

Прежде всего, эти исследования были ориентированы на снижение оксидов азота за счет совершенствования топочного процесса. Вы-

бор способа снижения эмиссии оксидов азота зависит от условий горения топлива, которые определяют механизм их образования.

В настоящее время рассматривают три основных механизма образования NO_x : термические, топливные и быстрые оксиды азота [1, 2]. Эти механизмы могут действовать как отдельно, так и совместно.

Термические оксиды азота – результат высокотемпературной диссоциации и цепной реакции элементарных азота и кислорода при сгорании топлива. Начальные пороговые величины температуры образования термических оксидов азота соответствуют интервалу 1200–1600 °С. Потребность в высоких температурах обусловлена высоким уровнем энергии активации реакции образования NO ($E=314$ кДж/моль). Количество термических NO_x становится значительным при температуре факела выше 1500 °С. При этих температурах образуются атомы кислорода из молекулярного кислорода воздуха, подаваемого на горение, что способствует интенсификации образования термических оксидов азота.

Эффективным методом снижения термических оксидов азота является охлаждение первичной зоны пламени путем передачи тепла окружающим поверхностям. Когда поглотитель находится в непосредственной близости к источнику тепла, выбросы оксидов азота снижаются на 50–60%. Инжектирование воды или пара в факел пламени уменьшает температуру сгорания, а, следовательно, и выброс NO_x . Однако это приводит к снижению эффективности топливоиспользующего агрегата.

Другими факторами, влияющими на образование оксидов азота, являются коэффициент избытка воздуха, интенсивность горения и температура подогрева воздуха. На многих промышленных установках используют воздухоподогреватели, что позволяет значительно уменьшить затраты энергии, но при этом повышается температура пламени и, как следствие, концентрация NO_x .

Таким образом, предотвращение образования термических NO_x возможно ограничением температуры пламени, уменьшением времени пребывания газов в высокотемпературной зоне, сгоранием обогащенных топливных смесей.

Быстрые оксиды азота образуются за время, не превышающее время горения топлива. При условии горения богатых топливных смесей быстрые NO_x образуются в ранней низкотемпературной зоне. На современном этапе различают три возможных источника образования быстрых оксидов азота:

- последовательные реакции, инициируемые углеводородными радикалами, находящимися в реакционной зоне, с молекулой азота;

- сверхравновесные концентрации радикалов OH^\cdot и H^\cdot в реакционной зоне и продуктах горения, которые ускоряют реакцию образования термических оксидов азота;

- радикал атома кислорода с молекулой азота образует сначала диазота оксид, а затем NO .

Образование быстрых оксидов можно уменьшить снижением температуры и интенсификацией окислительных условий сгорания, выравниванием поля температур в поперечном сечении топочной камеры, увеличением теплоотвода от факела в целом и на начальном его участке, а также организацией ступенчатого горения.

Топливные оксиды азота образуются окислением связанного азота топлива по нескольким механизмам [3]:

- с образованием цианида CN в качестве промежуточного вещества;

- освобождение атомарного азота по мере разрыва связей;

- механизм частичного равновесного состояния.

Количество оксидов азота зависит в данном случае от уровня и распределения температур, т.е. от соотношения скорости горения и скорости отвода теплоты от факела. Наибольшее количество NO_x образуется при горении высококалорийного топлива в форсированных топках.

Уменьшить топливные оксиды азота также можно путем деазотирования топлива или сгоранием обогащенных смесей. Уменьшение содержания азота топлива на 18% приводит к уменьшению выбросов оксидов азота на 50% [1].

Существенный прогресс в деле снижения выбросов оксидов азота за счет усовершенствования топочного процесса (организации горения с оптимизацией коэффициента избытка воздуха, ступенчатого подвода воздуха и газа и т.д.) не дает оснований говорить о полном успехе. Технологические методы, во-первых, недостаточно эффективны, во-вторых, часто приводят к нежелательным побочным явлениям [2].

Применение топочных технологий при сжигании газа и мазута позволяет обеспечить выполнение требований по выбросам оксидов азота для энергетических котлов мощностью менее 300 МВт в условиях достаточно лояльных нормативов стран СНГ. Однако для котлов с большей мощностью даже эти требования выполнить достаточно сложно. Кроме того, достигаемые удельные выбросы превышают более чем в два раза нормы, установленные в ФРГ и в ряде других развитых стран.

При использовании твердого топлива малотоксичные методы сжигания не позволяют гарантированно обеспечить даже либеральных

нормативов удельных выбросов и примерно в 3-4 раза выше, чем это нормируется в настоящее время в ФРГ, Австрии, Швеции и других развитых странах.

Использование топочных технологий относят к первичным методам предотвращения загрязнения атмосферы оксидами азота.

В настоящее время все больше внимания уделяется более новым вторичным методам снижения выбросов оксидов азота, собственно очистке, которые можно разделить на методы сухой и мокрой очистки [2]. Сухие системы включают гомогенное каталитическое и бескаталитическое восстановление, сорбцию на твердых телах (физическая и химическая адсорбция), а также каталитическое разложение. Мокрые системы чаще всего используют для параллельного удаления оксидов азота и сернистого ангидрида. При этом возникает проблема загрязнения водной среды, так как оксиды азота переходят в раствор в виде нитратов и нитритов.

Наибольшее распространение получили три основные схемы:

1) гомогенное (бескаталитическое) восстановление оксида азота аммиаком, называемое также высокотемпературным методом;

2) каталитическое селективное восстановление с использованием аммиака;

3) прямое поглощение оксидов азота с одновременной абсорбцией диоксида серы.

Кроме того, в Японии и США проводятся исследования нетрадиционных радиационно-химических методов очистки дымовых газов. Эти методы основаны на получении в очищаемом газе небольшого количества активных компонентов (атомов и радикалов), которые образуются при воздействии радиационного излучения. В наибольшей степени подготовлен к промышленному внедрению метод обработки очищаемого газа электронным пучком, который позволяет очищать дымовые газы одновременно от оксидов азота и серы.

В настоящее время в развитых странах все чаще применяют метод селективного каталитического восстановления (СКВ-технология) [4]. Для удаления NO_x в дымовые газы вводят аммиак и затем пропускают через катализатор. Продукты реакции – чистый азот и вода. Проблема очистки газов часто осложняется тем, что дымовые газы, во-первых, имеют весьма низкие начальные концентрации оксидов азота (как правило, не более 2 г/м³ в пересчете на NO_2) и, во-вторых, содержат значительное количество примесей (твердые золотые частицы, оксиды серы, кислород, углекислый газ и т.д.).

Этот процесс незначительно зависит от температуры, протекая в зоне 300-400 °С, что является неоспоримым преимуществом метода,

так как эффективность очистки сохраняется даже при существенном изменении нагрузки котла. Эффективность снижения концентрации оксидов азота при правильной организации процесса составляет 90%.

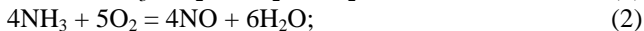
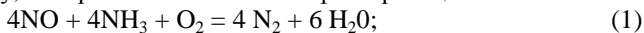
Наибольшим минусом данного метода очистки является дезактивация катализатора под воздействием примесей ядовитых для него веществ и летучей золы, содержащихся в дымовых газах. Эти вещества-яды способны вступать в непосредственную реакцию с активными соединениями катализатора, необратимо ингибируя их функцию.

Содержание ядов неотрывно связано с видом сжигаемого топлива и с условиями протекания данного процесса. Летучая зола, оседая на пористой поверхности катализатора, засоряет ее и забивает каналы катализатора. Поэтому для снижения дезактивации и забивания летучей золой необходимо проводить периодическую продувку катализатора перегретым паром [4].

Необходимо отметить также, что СКВ-технология является достаточно дорогостоящей, что связано с высокой стоимостью катализатора, в качестве которого применяются оксиды титана и ванадия. Срок службы катализатора, как правило, не превышает 1-3 года вследствие отравления его под воздействием SO_2 . Это обстоятельство является основным препятствием для широкого применения СКВ-технологии.

Альтернативой дорогостоящей СКВ-технологии, применяемой в развитых странах, может стать сравнительно малозатратная технология селективного некаталитического восстановления (СНКВ-технология) [5, 6].

В качестве газа-восстановителя используется аммиак. Этот процесс протекает при температуре 950-1150 °С по цепному разветвленному механизму, который можно описать тремя реакциями:



Восстановление оксидов азота происходит согласно реакции (1). Ее можно рассматривать как необратимую и тогда теоретически степень очистки может достигнуть 100%. Однако, вследствие протекания побочных реакций (2) и (3) аммиак лишь частично используется для денитрификации. Увеличение количеств добавляемого аммиака осложняет реакцию СНКВ процесса, поскольку возрастает вероятность появления в продуктах реакции непрореагировавшего аммиака (его проскока), выброс которого по технологическим и экологическим соображениям нормируется.

Наибольшее влияние на эффективность очистки оказывают температура и время реакции (так, при 950 °С очистка может быть реали-

зована на 70-80% при времени реакции 0,6 с, а при 1000 °С для завершения реакции достаточно менее 0,2 с). Третьим по значимости параметром, определяющим эффективность очистки, является мольное соотношение NH_3/NO_x , оптимальное значение которого зависит от температуры.

В температурном диапазоне 900-1000 °С преобладает реакция (1), в результате чего концентрация NO в дымовых газах существенно снижается. При более высоких температурах усиливается роль реакции (2), в результате которой ввод аммиака в дымовые газы приводит к увеличению концентрации оксидов азота. При значительном снижении температуры скорости реакции падают, и аммиак проходит в следующие газоходы котла. Это обстоятельство является, пожалуй, наиболее существенным недостатком метода, т.к. при изменении нагрузки котла очень трудно обеспечить постоянную температуру в том месте, где аммиак вводится в дымовые газы.

Температурный диапазон основной реакции восстановления NO_x можно значительно расширить при использовании технологии под названием « NO_x OUT-процесс», которая предполагает использование мочевины в качестве генератора аммиака [7].

Разработки этой технологии велись с начала 70-х годов XX ст. Научно-исследовательским институтом энергетики, EPRI (США). Лицензия была приобретена фирмой Fuel Tech (США, Англия) в 1981г. В настоящее время фирмой процесс усовершенствован, опробован в промышленности на ТЭС, работающих на различных видах топлива. Под названием « NO_x OUT-процесс» технология успешно прошла промышленные испытания на электростанциях “Свэйтен” (ФРГ), а также в США и Швеции на котлах и бойлерах мощностью до 150 МВт (500 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$) [8]. Кроме мочевины в « NO_x OUT-процессе» используются патентованные добавки химикатов, которые позволяют вести процесс восстановления оксидов азота в интервале температур 600-1100 °С эффективностью выше 80%.

Технология « NO_x OUT-процесс» была опробована для снижения выбросов NO_x в отходящих газах мартеновской печи Магнитогорского металлургического комбината [9]. Впрыск раствора «мочевина+добавка» проводили посредством водоохлаждаемых воздушных форсунок на участке газоотводящего тракта с температурой 700-900 °С. При концентрации NO_x 415-530 $\text{мг}/\text{м}^3$ было достигнуто снижение концентрации NO_x до 76%.

При использовании некаталитического метода в энергетических агрегатах возникает ряд проблем [6]:

- малый расход аммиака – на 1-3 порядка меньше расхода ды-

мовых газов. Это приводит к необходимости использования транспортирующего агента, появлению дополнительных эксплуатационных затрат, которые необходимо минимизировать;

- большая площадь поперечного сечения газохода, в котором может быть реализован процесс, и одновременно малая протяженность зоны оптимальных температур;

- необходимость интенсивного охлаждения раздающих устройств при их размещении внутри котла;

- необходимость подачи аммиака с заданной неоднородностью по сечению реакционной зоны во избежание его проскока.

При анализе ряда способов подачи аммиака с учетом сформулированных выше требований было установлено, что применение системы рециркуляции дымовых газов не обеспечивает быстрого смешения аммиака с газами. Ввод аммиака с паром из сопл на стенках котлов, а также впрыск его разбавленных растворов пригодны лишь для котлов мощностью до 50 МВт. Оптимальным для крупных котлов можно считать ввод аммиака с паром или воздухом через систему раздающих труб, размещенных в зоне температур 1000-1100 °С [5].

Серьезная проблема при использовании СНКВ-технологии возникает при проскоке аммиака. При охлаждении дымовых газов непрореагировавший аммиак, взаимодействуя с серным ангидридом и водой, образует бисульфат аммония NH_4HSO_4 , который забивает хвостовые поверхности нагрева котла.

Если даже удастся избежать неприятностей, связанных с загрязнением воздухоподогревателя, то остаток аммиака проходит с дымовыми газами далее по тракту и улавливается в скруббере вместе с SO_2 (при наличии такой системы сероулавливания) или выбрасывается из дымовой трубы в атмосферу. В обоих случаях возникает проблема загрязнения либо воды, либо воздуха.

По мнению специалистов, допустимым является проскок аммиака в количестве не более $5 \text{ см}^3/\text{м}^3$ [4]. Эту цифру удастся обеспечить при работе котла с постоянной нагрузкой. Однако, неизбежные колебания нагрузки, изменение качества топлива, а также изменения режима работы топочной камеры будут вызывать изменение концентрации оксидов азота в дымовых газах. При этом необходимая дозировка аммиака будет запаздывать, поскольку методы непрерывного измерения концентрации аммиака в газах достаточно несовершенны.

Принимая во внимание все вышеизложенные трудности использования данной технологии, в 80-х годах была начата работа над решением проблем описания этого сложного химического процесса, ос-

ложненного проскоком токсичного аммиака и отсутствием обоснованных способов его введения в дымовые газы. Теоретической основой для проведения исследований явились фундаментальные исследования академика Зельдовича и его школы по изучению радикальных реакций образования и разложения оксидов азота при сжигании топлива и кинетике элементарных стадий при взаимодействии аммиака с оксидами азота.

В результате ряда расчетно-теоретических и стендовых газодинамических работ были разработаны основы СНКВ-процесса.

Требуемая равномерность распределения аммиака по сечению газотока была достигнута за счет выбора шага между отверстиями по длине раздающих труб и размеров отверстий в трубах. Развита методология проектирования раздающих устройств была экспериментально обоснована на примере котлов ТП-87 Тольятинской ТЭЦ, БКЗ-160-100ГМ Кировоградской ТЭЦ и др. [5].

При этом было теоретически обосновано и экспериментально доказано, что эффективность СНКВ-процесса при очистке от оксидов азота достигает 71-72% и более. Принципиально важно, что эта эффективность очистки может достигаться и при низких концентрациях в очищаемых газах при сочетании СНКВ с топочными технологиями.

Технико-экономическая оценка эксплуатационных расходов показала, что при рекомендуемом для больших энергетических котлов способе раздачи аммиака влажным паром затраты на генерацию раздающего пара полностью компенсируются теплотой реакции окисления аммиака оксидами азота, так что эксплуатационные затраты определяются стоимостью аммиачной воды и потерями конденсата.

Кроме того, в случае сочетания СНКВ-процесса с малотоксичными технологиями сжигания существенно снижаются затраты на аммиак.

Таким образом, основные технико-экономические преимущества разработанной комплексной технологии по сравнению с технологией СКВ: высокая маневренность, не требуется новых производственных площадей в здании котельной, малые металлоемкость и капитальные затраты, пригодность для любого топлива, возможность сооружения установок силами ТЭС, малый период остановок котла для монтажа установки, малый объем строительных работ. Важно также отметить, что при использовании разработанной технологии не происходит окисления диоксида серы до более токсичного сернистого ангидрида. При СКВ-процессе за счет катализатора окисляется до 2% диоксида серы, что осложняет применение этой технологии в случае котельных установок, сжигающих высокосернистое топливо. Полная автоматиза-

ция СНКВ-процесса обеспечивает постоянство концентрации NO_x в очищаемом газе даже при нештатном режиме работы котла, когда топочные технологии оказываются неэффективными [5].

Приведенный выше краткий обзор разрабатываемых и применяющихся в промышленности технологий очистки дымовых газов от оксидов азота показывает, что универсальной технологии не существует. При выборе технологии для каждого конкретного случая следует учитывать концентрацию NO_x в газах, требуемую степень очистки, конструктивные особенности агрегатов, параметры сжигания топлива, наличие аммиаксодержащих компонентов и т.д.

Для условий коксохимических предприятий, имеющих аммиачную воду как побочный продукт и установку термического обезвреживания и утилизации тепла дымовых газов коксовых батарей [11], наиболее приемлемым для снижения выбросов оксидов азота является вариант технологии «СНКВ-процесса», предусматривающий термическое обезвреживание NO_x подачей аммиачной воды в реактор установки.

1. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. – Л.: Недра, 1988. – 312 с.
2. Котлер В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 144 с.
3. Окислы азота в продуктах сгорания топлива // Сб. науч. трудов АН УССР; Институт газа. – К.: Наукова думка, 1981. – 204 с.
4. Дамгаард Л., Виндот Б. Снижение выбросов NO_x с помощью селективного каталитического восстановления // Нефтегазовые технологии. – 2005. – №4. – С.53-56.
5. Ходаков Ю.С., Алфеев А.А., Ржезников Ю.В. и др. Применение СНКВ-технологии для снижения выбросов NO_x котельными установками // Теплоэнергетика. – 2004. – №5. – С.53-59.
6. Скорик Л.Д., Иванов Ю.В., Арзуманян Э.Н. и др. Промышленная проверка метода очистки дымовых газов ТЭС от окислов азота вводом аммиака в высокотемпературный тракт котла // Теплоэнергетика. – 1986. – №7. – С.58-59.
7. Патент США 4325924, МКИ В01 D 53/00, 1983.
8. Mansour M.N et.al.: Full-Scale Evaluation of Urea Injection for NO Removal, Joint Symposium on Stationary. Combustion NH_3 Control, New Orleans / USA, 1987.
9. Разработка и внедрение опытно-промышленной установки гомогенного восстановления оксидов азота в отходящих газах мартеновских печей №32,33: Отчет о НИР гос. рег. №01.91.0.003694. – Харьков: НИПИ «Энергосталь», 1991.
10. Ходаков Ю.С. Оксиды азота и теплоэнергетика: проблемы и решения. – 2-е изд. – М.: ООО «ЭСТ-М», 2002.
11. Данилин Е.А., Герман М.С., Войтенко Б.И., Рубчевский В.Н., Лобов А.А. Установка теплового обезвреживания и утилизации тепла дымовых газов коксовых батарей // Кокс и химия. – 2003. – №12. – С.36-39.

Получено 29.01.2007